

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01104774
PUBLICATION DATE : 21-04-89

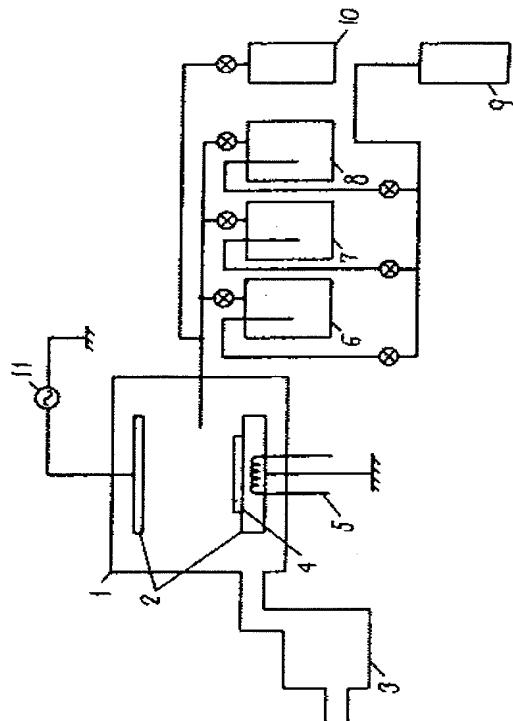
APPLICATION DATE : 14-10-87
APPLICATION NUMBER : 62258922

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : AOKI MASAKI;

INT.CL. : C23C 16/18 C23C 16/40 C23C 16/50
H01B 13/00 H01L 39/24 // C30B 29/22
H01B 12/06

TITLE : PRODUCTION OF THIN FILM OF
OXIDE SUPERCONDUCTOR



ABSTRACT : PURPOSE: To relatively easily form a thin film of an oxide superconductor at a low temp. off $\leq 300^{\circ}\text{C}$ by using a plasma MOCVD method utilizing the activeness of plasma.

CONSTITUTION: $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ is put into a bubbler 6, $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_2$ into a bubbler 7, and $\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ into a bubbler 8, respectively. These compds are respectively heated to 130°C and the vapors thereof are introduced together with carrier Ar into a reaction chamber 1, the pressure in which is reduced by a discharge system 3. O_2 which is a reactive gas is simultaneously introduced from an oxygen cylinder 10 into the chamber. The substrate 4 is previously heated to 300°C by a substrate heater 5 and the reaction is effected for 30 minutes under the reduced pressure by generating plasma a to deposit the thin film of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. The thin film of the oxide superconductor is thereby directly and relatively easily formed.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

D2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-104774

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	府内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)4月21日
C 23 C 16/18		7217-4K	
16/40		7217-4K	
16/50		7217-4K	
H 01 B 13/00	H C U	Z-8832-5E	
H 01 L 39/24	Z A A	B-8728-5F	
// C 30 B 29/22	Z A A	Z-8518-4G	
H 01 B 12/06	Z A A	8623-5E	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 酸化物超伝導体薄膜の製造方法

⑮ 特願 昭62-258922

⑯ 出願 昭62(1987)10月14日

⑰ 発明者 藤井 映志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 堀 徹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 鳥井 秀雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 発明者 青木 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑰ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ⑰ 代理人 弁理士 中尾 敏男 外1名

明細書

1、発明の名称

酸化物超伝導体薄膜の製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 銅を含む有機金属化合物の蒸気と、バリウムを含む有機金属化合物の蒸気と、希土類金属を含む有機金属化合物の蒸気と、反応ガスとしての酸素を減圧プラズマ中で分解させ、下地基板上に酸化物超伝導体薄膜を化学蒸着することを特徴とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

(2) 銅を含む有機金属化合物が β -ジケトン系金属錯体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

(3) バリウムを含む有機金属化合物を含フッ素 β -ジケトン系金属錯体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

(4) 希土類金属がランタン、イットリウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、

ツリウム、イッテルビウムまたはルテチウムであり、上記元素を含む有機金属化合物が β -ジケトン系金属錯体であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

(5) プラズマを維持する時の圧力が 1×10^{-4} ~ 1.0 Torrであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

(6) 酸化物超伝導体が化学式 $L_nBa_2Cu_3$ F_xO_y (ただし L は希土類金属、 α は0.5以下の数、 δ は0.1 ~ 0.4の数)で示されることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の酸化物超伝導体薄膜の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は超伝導を示す薄膜の作製を可能とする酸化物超伝導体薄膜の製造方法に関するものである。

従来の技術

超伝導材料には多くの応用が考えられることは

特開平1-104774 (2)

周知の事実である。しかし、従来の合金超伝導材料は、常伝導状態から超伝導状態へ転移する転移温度 (T_c) が一番高い Nb_3Ge でさえ 23.9 K であり、液体ヘリウムなくしては使用できないのである。そのためかなりの経済的負担を覚悟しなくてはならなかった。

近年、液体窒素温度 (77 K) 以上に T_c をもつ酸化物超伝導体 ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 等) が発見され、その後、イットリウム (Y) を他のランタニド系列の元素 [ネオジウム (Nd), サマリウム (Sm), ユウロビウム (Eu), ガドリウム (Gd), ジスプロシウム (Dy), ホルミウム (Ho), エルビウム (Er), ツリウム (Tm), イッテルビウム (Yb), ランタン (La), ルテチウム (Lu)] で置き換えても 77 K 以上に T_c をもつ酸化物超伝導体であることが確認された。これらのことにより、これまで一部の分野でしか実用化されていなかった超伝導材料の応用が幅広い分野で実用化されることも可能となった。

超伝導体の製造方法に、プラズマの活性さを利用したプラズマ MOCVD 法を用いることにより、 300 °C 以下の低温でしかも膜堆積後の酸素雰囲気中アニールなしで 77 K 以上の T_c をもつ酸化物超伝導体薄膜を比較的簡単に成膜するという構成を備えたものである。

作用

本発明は上記した構成の製造方法であるので、銅を含む有機金属化合物の蒸気と、バリウムを含む含フッ素有機金属化合物の蒸気と、希土類金属を含む有機金属化合物の蒸気と酸素の流量比、真空度、プラズマ発生高周波出力等の条件を選んでやることにより、直接酸化物超伝導体薄膜を比較的容易に成膜できるのである。

実施例

以下本発明の一実施例のプラズマ MOCVD 法による酸化物超伝導体薄膜の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

図は本発明の一実施例におけるプラズマ MOCVD 装置の概略図を示すものである。図に

実用化が可能となった分野の一つに大きな市場をもつエレクトロニクス分野がある。しかしあルトロニクス分野への応用を考えた場合には超伝導体の薄膜化が不可欠となる。現在すでに酸化物超伝導体の薄膜化へのアプローチがさかんになされている。薄膜化の方法としてはまず真空蒸着法がある。しかし、真空蒸着法は組成の制御性に問題がある。次にスパッタ法がある。これは蒸着とくらべると組成の制御性にすぐれている。また生産性の高い CVD 法も薄膜化の有力な手段である。

発明が解決しようとする問題点

真空蒸着法、スパッタ法、CVD 法いずれの方法においても、膜を堆積したままでは超伝導性を示さない。そのために 900 °C 前後の酸素雰囲気中アニールが必要となる。

本発明は上記問題点に鑑み、酸化物超伝導体薄膜を 300 °C 以下の低温で比較的簡単に製造する方法を提供するものである。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するために本発明は、酸化物

において 1 は反応チャンバー、2 は電極、3 は反応チャンバー内を低圧に保つための排気系で、4 は下地基板、5 は基板加熱ヒーターである。6, 7, 8 は有機金属化合物の入ったバブラーで、9 はキャリアガスボンベ (Ar)、10 は反応ガスである酸素ボンベで、11 は高周波電源 (13.56 MHz) である。

バブラー 6 に銅アセチルアセトナート [$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$]、7 にバリウムトリフロロアセチルアセトナート [$\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2$]、8 にイットリウムアセチルアセトナート [$\text{Y}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$]を入れ、それぞれ 130 °C に加熱し、その蒸気をアルゴンキャリア (流量は 6 に $1.0\text{ m l}/\text{分}$ 、7 に $5\text{ m l}/\text{分}$ 、8 に $3\text{ m l}/\text{分}$) とともに排気系 3 により被圧された反応チャンバー 1 内に導入する。同時に反応ガスである酸素 (流量 $3.0\text{ m l}/\text{分}$) も酸素ボンベ 10 より導入する。また、基板 4 (シリコン) は基板加熱ヒーター 5 よりあらかじめ 300 °C に加热しておきプラズマを発生 (高周波電力 $2\text{ w}/\text{cm}^2$)

させ、30分間減圧下(0.08Torr)で反応を行ない、 $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜を堆積させた。得られた膜は、結晶構造をX線回折により解析した結果から斜方晶系に属していた。4端子法により超伝導転移温度を測定すると92°Kであった。また膜厚は600Åであった。

以下同様にして、プラズマ発生電力、真空度、基板温度、希土類金属を含む有機金属化合物の種類等の条件を変化させた場合についての結果を表に示す。

(以下余白)

種類	プラズマ発生電力(W/cm ²)	基板温度(°C)	膜厚(Å)	X線解析結果	超伝導転移温度
$Y(C_5H_7O_2)_3$	2	300	600	斜方晶系 単相	92°K
"	1.2	200	510	"	79°K
"	3	300	450	"	80°K
"	2	100	380	"	94°K
$La(C_5H_7O_2)_3$	"	250	490	"	77°K
$Nd(C_5H_7O_2)_3$	"	300	500	"	82°K
$Sm(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	92°K
$Eu(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	95°K
$Gd(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	87°K
$Dy(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	89°K
$Ho(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	86°K
$Er(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	90°K
$Tm(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	92°K
$Yb(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	"	88°K

種類	希土類金属を含む有機金属化合物 の氧化温度(°C)	キャリアガス(N ₂) 流量(m ³ /min)	O ₂ ガス流量 (m ³ /min)	チャンバー内 圧力(Torr)
$Y(C_5H_7O_2)_3$	130	3	30.0	8.0×10^{-2}
"	"	"	"	7.0×10^{-2}
"	"	"	"	1.0×10^{-3}
$La(C_5H_7O_2)_3$	135	"	"	6.0×10^{-2}
$Nd(C_5H_7O_2)_3$	130	"	"	4.0×10^{-2}
$Sm(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	4.0×10^{-2}
$Eu(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	8.0×10^{-2}
$Gd(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	7.5×10^{-2}
$Dy(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	6.0×10^{-2}
$Ho(C_5H_7O_2)_3$	128	"	"	7.0×10^{-2}
$Er(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	8.0×10^{-2}
$Tm(C_5H_7O_2)_3$	"	"	"	5.5×10^{-2}
$Yb(C_5H_7O_2)_3$	132	"	"	6.0×10^{-2}

なお本発明においてプラズマを維持する時の圧力が $1 \times 10^{-2} \sim 1.0$ Torrとしたのは1.0Torr以上だと化学蒸着の際プラズマが有効に効かないため低温で酸化物超伝導体薄膜が得られないためである。また 1×10^{-2} Torr以上だと酸化物超伝導体薄膜の成膜速度が非常に遅くなってしまうからである。

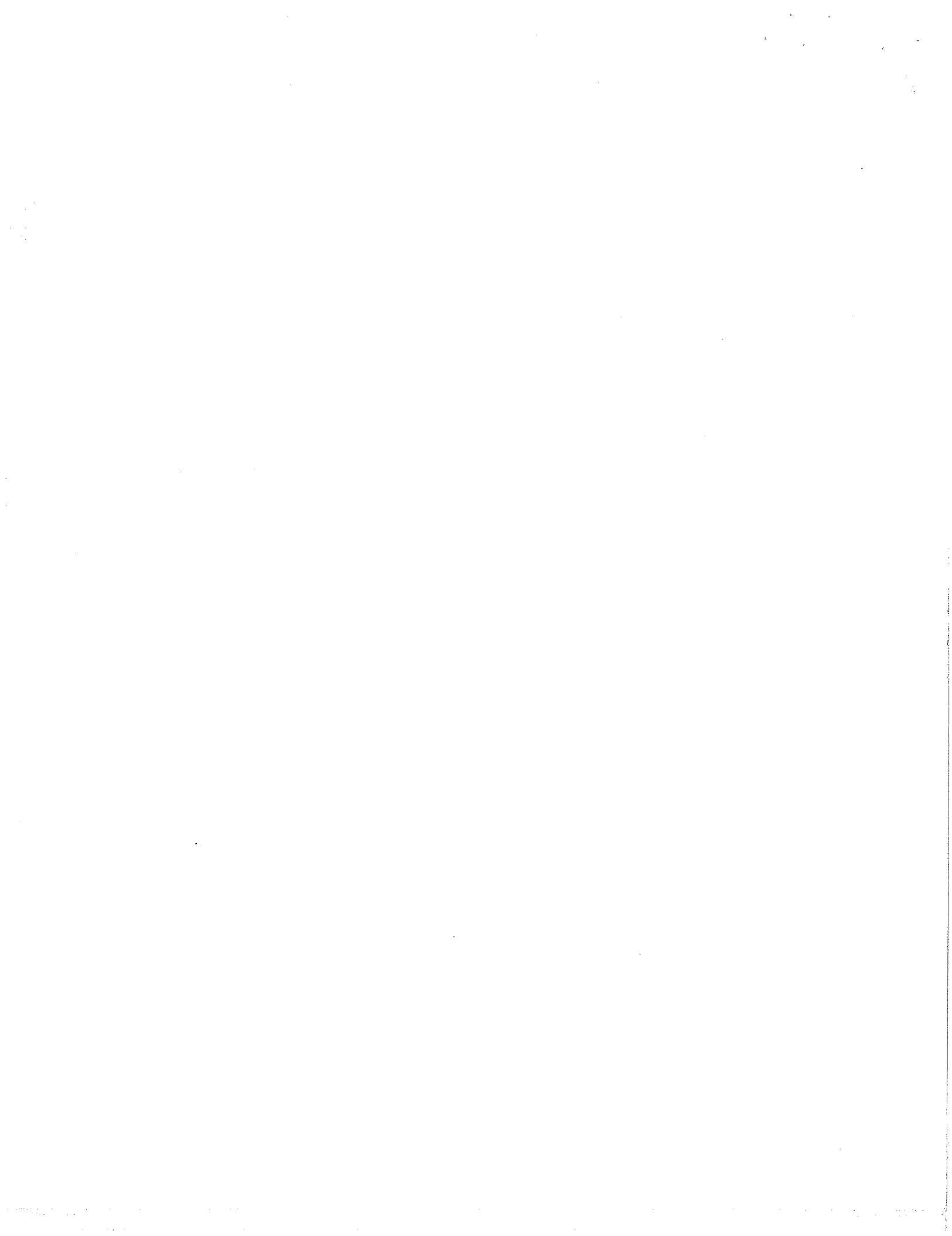
発明の効果

以上述べてきたように、本発明は減圧プラズマ中でのCVD反応を巧みに利用して、基板温度300°C以下の低温で直接酸化物超伝導体薄膜を合成できる製造方法であり、産業上きわめて有益な発明である。

4、図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例におけるプラズマMOCVD装置の概略図である。

1……反応チャンバー、2……電極、3……排気系、4……下地基板、5……基板加熱ヒーター、6……銅アセチルアセトナートのバブラー、7……バリウムトリフロロアセチルアセトナートのバ



特開平1-104774(4)

ブラー、8……イットリウムアセチルアセトナー
トのバブラー、9……キャリアガスボンベ
(Ar)、10……反応ガスボンベ(O₂)、
11……高周波電源(13.56MHz)。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男 ほか1名

